

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2000-508373

(P2000-508373A)

(43) 公表日 平成12年7月4日(2000.7.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 83/06		C 0 8 L 83/06	
A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00	J
7/06		7/06	
C 0 8 L 83/12		C 0 8 L 83/12	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願平10-532320  
 (86) (22) 出願日 平成9年12月31日(1997.12.31)  
 (85) 翻訳文提出日 平成11年7月13日(1999.7.13)  
 (86) 国際出願番号 P C T / F R 9 7 / 0 2 4 7 3  
 (87) 国際公開番号 W O 9 8 / 3 1 7 5 1  
 (87) 国際公開日 平成10年7月23日(1998.7.23)  
 (31) 優先権主張番号 9 7 / 0 0 2 9 4  
 (32) 優先日 平成9年1月14日(1997.1.14)  
 (33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 ロレアル  
 フランス国 75008 パリ リュ ロワイ  
 ヤル 14  
 (72) 発明者 デュビュイ, クロード  
 フランス国 78150 ル シュネイ リュ  
 エドモン ロスタン 9  
 (72) 発明者 デュビュイ, クリスティーン  
 フランス国 75018 パリ リュ セヴェ  
 スト 15  
 (74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外1名)

最終頁に続く

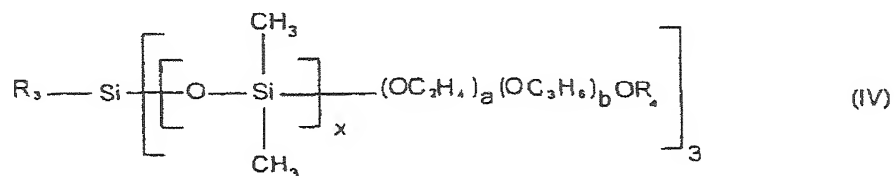
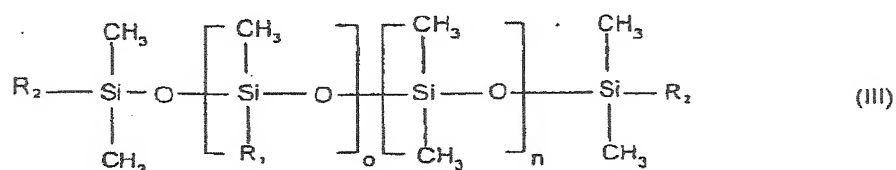
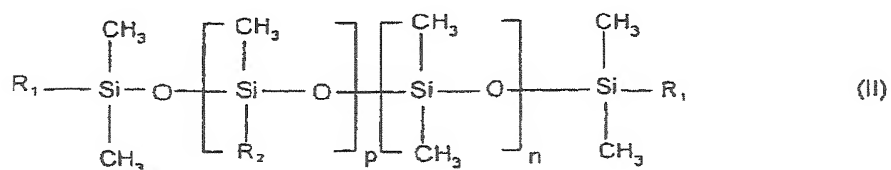
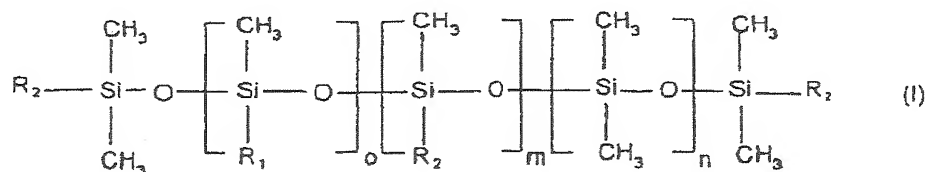
(54) 【発明の名称】 濃化水性組成物及び使用

(57) 【要約】

本発明は、少なくとも1つの脂肪鎖及び親水性単位を含む両性ポリマーと、ポリオキシアルキレンとの組み合わせを含有する水性組成物、並びに、特に化粧品で用いるための水性組成物における新規な濃化系に関する。

## 【特許請求の範囲】

1. 水相中に、少なくとも1つの脂肪鎖及び親水性単位を含む両性ポリマーであって、疎水化されたセルロース以外の両性ポリマーと、下記一般式(I)、(II)、(III)または(IV)：



(式(I)、(II)、(III)または(IV)において、

・R<sub>1</sub>は、同一でも異なってもよく、直鎖状または分枝状のC<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>アルキルまたはフェニル基を表し、

・R<sub>2</sub>は、同一でも異なってもよく、基-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>a</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>b</sub>-R<sub>5</sub>、または基-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>-O-(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)-R<sub>5</sub>を表し、

・R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、同一でも異なってもよく、直鎖状または分枝状C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>アルキル基、好ましくはメチル基を意味し、

・R<sub>5</sub>は、同一でも異なってもよく、水素原子、1から12の炭素原子を持つ直鎖状または分枝状のアルキル基、1から6の炭素原子を持つ直鎖状または分

枝状のアルコキシ基、2から30の炭素原子を持つ直鎖状または分枝状のアシル基、基-SO<sub>3</sub>M、アミン上で任意に置換されていてもよいC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アミノアルコキシ基、アミン上で任意に置換されていてもよいC<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>アミノアシル基、基-NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOM、基-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOM)<sub>2</sub>、アミン上及びアルキル鎖上で任意に置換されていてもよいアミノアルキル基、C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>カルボキシアシル基、1または2置換アミノアルキル基で任意に置換されていてもよいホスホノ基、基-CO(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>COOM)基-COCHR<sub>7</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>COOM、基-NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>OH、基-NH<sub>3</sub>Y、ホスフェート基から選択され、

・Mは、同一でも異なってもよく、水素原子、Na、K、Li、NH<sub>4</sub>、または有機アミンを意味し、

・R<sub>7</sub>は、水素原子または基SO<sub>3</sub>Mを意味し、

・dは、1から10までであり、

・mは、0から20までであり、

・nは、0から500までであり、

・oは、0から20までであり、

・pは、1から50までであり、

・aは、0から50までであり、

・bは、0から50までであり、

・a+bは2以上であり、

・cは、0から4までであり、

・xは、1から100までであり、

・Yは、一価の無機または有機アニオンであり、

シリコーンが式(II)で表され、かつR<sub>5</sub>が水素である場合、nは12より大きく；

ポリオキシアルキレンシリコーンは、下記式(V)：



で表されることができ、式(V)において、

・R<sub>2</sub>及びR'<sub>2</sub>は、同一でも異なってもよく、一価の炭化水素基を

表し、

- ・ n は、2 から 4 の整数であり、
  - ・ q は、4 以上、好ましくは 4 から 200、さらに特に好ましくは 4 から 100 の間の数であり、
  - ・ r は、4 以上、好ましくは 4 から 200、さらに特に好ましくは 5 から 100 の間の数であり、
  - ・ s は、4 以上、好ましくは 4 から 1000、さらに特に好ましくは 5 から 300 の間の数であり、
  - ・ Z は、隣接するケイ素原子に炭素-ケイ素結合で、及びポリオキシアルキレンブロックと酸素原子で結合した二価の有機基を表す)
- で表される化合物から選択されるポリオキシアルキレン化シリコンとの組み合わせを含有する組成物。

2. 両性ポリマーが、任意に修飾されていてもよい天然ポリマー、フリーラジカル両性ポリマー、重縮合物、及びそれらの混合物から選択される、請求項 1 記載の組成物。

3. 両性ポリマーが、アニオン性または非イオン性ポリマーから選択される、請求項 1 または 2 記載の組成物。

4. 組成物全重量に対して 5 重量%未満の界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の組成物。

5. 組成物全重量に対して 0.1 から 15 重量%、好ましくは 0.2 から 10 重量%の両性ポリマーを含有することを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の組成物。

6. 組成物全重量に対して 0.005 から 15 重量%のポリオキシアルキレン化シリコンを含有することを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の組成物。

7. シリコン/両性ポリマーの重量比が 0.1 から 10 の間であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載の組成物。

8. 200 から 30,000 cP (mPa・s) の間の粘度を有するこ

とを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載の組成物。

9. 水性ゲルまたはエマルジョンの形態で提供されることを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれかに記載の組成物。

10. 一般式 (I)、(I I)、(I I I) または (I V) で表される化合物から選択されるポリオキシアルキレン化シリコンと、両性ポリマーであって、疎水化されたセルロース以外の両性ポリマーとの組み合わせの、水相を含む組成物の濃化剤としての使用。

11. 一般式 (I)、(I I)、(I I I) または (I V) で表される化合物から選択されるポリオキシアルキレン化シリコンの、少なくとも 1 つの脂肪鎖及び親水性単位を含む両性ポリマーであって、疎水化されたセルロース以外の両性ポリマーの、水相を含む組成物における濃化力を向上させるための使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 濃化水性組成物及び使用

本発明は、新規な濃化系(Thickening system)を含有する水性組成物、並びに、この新規な濃化系の、特に化粧品分野で用いることのできる水性組成物における使用に関する。

水性媒体の濃化剤として、水溶性または水分散性ポリマー、特に任意に架橋されたポリマーを用いることが知られている。次いで、濃化が、ポリマー鎖の絡み合いによって起こるが、前記両性ポリマーは、好ましくは長鎖及び高分子量を有している。

また、水性媒体濃化剤として、ランダムに分布した側鎖基、グラフト及び／またはブロックの形態で存在する疎水性基を有する親水性ポリマーを用いることも知られている。これらの両性ポリマーは、少量用いた場合であっても、媒体をかなりの濃化させることができる。濃化は、両性ポリマーの疎水性基間の集合体の形成によって生ずる。しかしながら、特に化粧品組成物において、組成物中に疎水性基を持つ親水性ポリマーが、たとえ少量でも存在すると、当該組成物の、例えば感触または広がり特性といった化粧品特性が望ましくない方向に変化しうることが観察されている。

一方、疎水性単位を持つポリマーと界面活性剤との混合物を含むゲル形態の毛髪用組成物を調製することも知られており、このゲルは、混合ミセルの形成によって生成される。しかし、得られる生地(texture)は脆いことが多く、組成物を掴み難くし、さらに、過剰の界面活性剤の存在が、残しておく(leave-in)組成物の分野においてある種の不利益をもたらすことがある。

特許出願EP 0,412,706は、化粧品組成物用の、ゲルに類似した粘度を生ずるための特定のキャリアを記載している。このビヒクルは、濃化ポリマー及び界面活性剤を含む。濃化ポリマーは、その骨格が水溶性で、グラフトが疎水性の非イオン性ポリマーである。例えば、疎水性にされたセルロースであってもよい。界面活性剤はコポリオールシリコーンとすることもできる。

しかし、このビヒクル系は、得られる組成物の粘度範囲が制限され、透明な外

観のゲルを得ることができない。さらに、このキャリアで得られる化粧品特性は、濃化を進めるためにポリマー濃度を増加させた場合に、特にまだ不十分である。

よって、水相を含む組成物を、当該組成物の化粧品特性に影響を与えることなく、粘度の極めて広い範囲に渡って、良好な仕方で濃化あるいはゲル化することのできる濃化系が、未だに求められている。

本発明の目的は、このような濃化系であって、さらに、極めて少量の濃化両性ポリマーを用いて十分な濃化が得られる濃化系を提供することにある。

従って本発明の主題は、少なくとも1つの脂肪鎖及び疎水性単位を有する両性ポリマーと、ポリオキシアルキレン化シリコーンとの組み合わせを含有する水性組成物であり、その両性ポリマーは疎水性化されたセルロースではない。

本発明の他の主題は、ポリオキシアルキレン化シリコーンと、少なくとも1つの脂肪鎖及び疎水性単位を有する両性ポリマーとの組み合わせの、水相を含む組成物の濃化剤としての使用であり、その両性ポリマーは疎水性化されたセルロースではない。

最後に、本発明の他の主題は、少なくとも1つの脂肪鎖及び親水性単位を含む両性ポリマーの、水相を含む組成物における濃化力を向上させるための、ポリオキシアルキレン化シリコーンの使用であり、その両性ポリマーは疎水化されたセルロースではない。

即ち、このような組み合わせにより、水性媒体において、その粘度を、媒体の完全なゲル化という程度まで高度に向上させることが可能となることが観察された。

よって、少量の両性ポリマーを用いて、同程度に濃化さらにはゲル化に到達することができる一方、良好な化粧品特性は維持される。両性ポリマー、及びシリコーン存在下で用いられる量に依存するが、ポリオキシアルキレン化シリコーンの不存在下での使用では、必ずしも媒体の濃化を得ることができないことに注意すべきである。

従って、ポリオキシアルキレン化シリコーン／両性ポリマー相互作用が、随意に調節可能な比率で単純に混合することにより、極めて容易に媒体の粘度を調節

することを可能にするのである。

さらに、得られる化粧品、特に毛髪用の組成物は、広がり易く、より良い把持性並びにより良いリンスでの除去性を示す。

この説明に当てはまらないかもしれないが、本発明の思想の範囲内で、ポリマー鎖とシリコーンとの間の物理的架橋から得られる媒体の粘度上昇を考慮ことができ、当該架橋は可逆的であり、一方は両性ポリマーの疎水性基と、他方はシリコーンの疎水部分との間の疎水性型の結合または相互作用を含む。

そして、これらの疎水性型相互作用は、ゲル化ネットワークを生ずる。

本発明で用いられるポリマーは両性ポリマーであり、少なくとも 1 つの脂肪鎖、即ち疎水性部分、及び、親水性単位、即ち親水性部分を有する。

疎水性部分は、ポリマー鎖の残りの部分に比較して少数であってよく、鎖の側鎖に位置してもよく、ランダムに分布しても（ランダムコポリマー）、ブロックまたはグラフト状に分布してもよい（ブロックコポリマー）。

水溶性または水分散性ポリマーを用いることもできる。好ましくは、本発明で用いられる両性ポリマーは架橋していない。

両性ポリマーは任意の化学的性質を有してよく、従って、任意に修飾されていてもよい天然ポリマー；ラジカル(radicular)、特にビニルまたはアクリルポリマー；重縮合体；及びそれらの混合物とすることができる。

これらは、イオン性でも非イオン性でもよいが、アニオン性または非イオン性が好ましい。

「疎水性鎖」という表現は、本発明では、8 から 28 の炭素原子を有する、直鎖状または分枝状の炭化水素鎖であり、酸素、窒素または硫黄等のヘテロ原子を含んでいてもよいものと解される。

本発明における両性ポリマーの中で、特に、以下の天然ポリマー類から誘導されたポリマーを挙げることができる：

・少なくとも 1 つの、アルキル、アリールアルキルまたはアルキルアリール基またはそれらの混合物等の脂肪鎖で修飾された第 4 級化カチオン性セルロースであって、当該アルキル基が好ましくは  $C_{12}-C_{22}$  であるもの、特に、AMERCHOL 社から市販の製品 QUAIRISOFT LM 200、QUATRISOFT LM-X 529-18-A ( $C_{12}$  アルキ



ル)、及びQUAIRISOFT LM-X529-8(C<sub>18</sub>アルキル)、及び、CRODA社から市販の製品CRODACEL QM、CRODACE QL(C<sub>12</sub>アルキル)、及びCRODACEL QS(C<sub>18</sub>アルキル)等の第4級化アルキルヒドロキシエチルセルロース;

・疎水性置換基を有するガラクトマンナン、特に、疎水性置換されたグアールガム(特に、EP281360に記載されているもの)、及び、少なくとも1つの脂肪鎖を含む基で修飾されたヒドロキシプロピルグアールガム、例えば、LAMBERTI社から市販の製品ESAFLOR HM22(C<sub>22</sub>アルキル鎖)、PHONE POULENC社から市販の製品MIRACARE XC95-3(C<sub>14</sub>アルキル鎖)及びRE205-1(C<sub>22</sub>アルキル鎖)等;

- ・疎水性基、特にコレステロール基で修飾されたプルロン(pullulons);
- ・疎水性基で修飾された、特にC<sub>8</sub>~C<sub>18</sub>アルキル基で修飾されたゼラチン;
- ・ムコ多糖、例えば、グリコサミノグリカン及びヒアルロン酸からなるもの。

本発明で用いられる多糖類の中で、結合(associative)ポリウレタンを挙げることができ、それは、鎖中に、多くの場合はポリオキシエチレン性である親水性ブロックと、脂肪族鎖のみ及び/または環状脂肪族及び/または芳香族鎖である疎水性基の両方を具備する非イオン性ブロックコポリマーである。

得られるブロックコポリマーは、トリブロックまたはマルチブロック型であってもよい。即ち、疎水性ブロックは、鎖の両末端であってもよく(中心にポリオキシエチレンブロックを持つトリブロックコポリマー)、あるいは、末端及び鎖中の両方に分布していてもよい(マルチブロックコポリマー)。これらは、グラフトまたは星状の形態であってもよい。

ZEYING MA, J. による、Appl. Polymer Sci., vol.49, 1509-27(1993)の論文に記載されたポリマーを挙げることもできる。

商業的に入手可能なポリマーの中では、HOLS社から市販されている製品SER-AD FX1100及びSER-AD FX1035を挙げる事ができる。

本発明で用いられるラジカル両性ポリマーの中で、一般にHASE(疎水的修飾されたアルカリ溶解性または膨潤性エマルジョン)という名前で呼称される水性分散液状のアニオン性アクリルポリマーを挙げる事ができる。

これらはアクリルコポリマーであり、酸性pHの水中分散液の形態で存在し、アニオン性基の完全中和、即ちpH8以上で可溶化する。

これらのポリマーは、一般的に、カルボン酸（アクリル酸、メタクリル酸）基を持つモノマー、酢酸エチル等の  $C_1 \sim C_4$  アクリレートまたはメタクリレート型の比較的水不溶性のモノマー、及び、疎水性基を持ち主鎖の側方に結合できる第3のモノマーのターポリマーである。この疎水性基は、直鎖状または分枝状の  $C_{10} \sim C_{20}$  アルキル基及び／または  $C_{10} \sim C_{20}$  シクロアルキル基及び／またはアリール基であってよい。疎水性基は、カルバメートまたはウレア、エーテル、エステル、またはアミド結合を介して、主鎖に直接結合していてもよい。また、それ自身がカルバメート、ウレア、エーテル、エステル、またはアミド結合によって鎖に結合したポリオキシエチレンブロックを介して主鎖に結合していてもよい。後者の場合、側方基は、通常、親水性及び疎水性ブロックを持つ小さなグラフトであり、水性媒体濃化特性はより良好である。

このような両性ポリマーの水性分散液は、特に、SHAY(Surface Coatings International, 1993(11)446453)、及び、Rohm and Haasの米国特許第4,421,902号、第4,423,199号、及び第4,663,385号、及び、Dow Corning社の米国特許第4,384,096号に記載されている。

Rohm and Haas社の製品Acusol 823及びAcrysol 25または22も挙げることができる。

本発明で用いられるフリーラジカルポリマーの中で、以下のものを挙げることができる：

- ・ Nアルキルアクリルアミドを持つアクリル酸またはメタクリル酸のコポリマー、特に、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル基を持つアクリル酸／Nアルキルアクリルアミドコポリマー、例えば、記事MAGNY等, Double Liaison, 451, p. 52-55(1993)に記載されているもの等。これらは、直接共重合またはアクリル酸鎖のアミド化によって得ることができる。用いる方法に応じて、疎水性アルキル基は、ランダムに分布してもよく(均一有機溶媒中でのアミド化)、ブロック形態であってもよい(最初にアミンがミセル型の集合体を形成する水性媒体中でのアミド化)、

- ・ カルボン酸基を持つモノマー、例えばメタクリル酸と、環状脂肪族または芳香族疎水性基を持つエステルまたはアミドのメタクリレート、例えばイソボルニル(isobornyl)またはアダマンチル基とのコポリマー、

・過フッ化モノマーを持つコポリマー、特に、パーフルオロヘキシルメタクリレートを持つコポリマー；スルホン酸基（特に、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸）を持つモノマーと、少なくとも8炭素原子を持つアルキル（メタ）アクリルアミドとのコポリマー、

・非イオン性アクリルコポリマー、特に、アクリルアミド／N-アルキルアクリルアミド型のコポリマー、例えば、GOODWIN等、Polymer in Aqueous Media=Performance Through Association, (J.E.Glassed)Adv. Chem. Ser. 233;Am. Chem. Soc., Washington DC,p365(1989)に記載されているもの等、

・少なくとも1つの脂肪鎖を有する基で修飾された（メタ）アクリル酸のポリマー、または（メタ）アクリル酸と少なくとも1つの脂肪鎖を有するモノマーとのコポリマー；これらのモノマーは、脂肪鎖を有する組成性モノマー、脂肪鎖を持つ疎水性部分及び親水性部分、またはそれらの混合物から選択することができる；以下のものを例示することができる：

・（メタ）アクリル酸／アクリル酸エチル／ $C_8-C_{22}$ アルキルアクリレートコポリマー、例えば、ROHM & HAAS社によって市販の製品AUSOL 823、及びHOECHST社から市販の製品IMPERONR等；

・アクリル酸／ラウリル（メタ）アクリレートコポリマー、例えば、COATEX社から市販の製品COATEX SX等；

・（メタ）アクリル酸／ $C_1-C_{22}$ アルキルアクリレート／ポリエトキシシル化 $C_1-C_{22}$ アルキルアリルエーテルコポリマーで、その少なくとも1つが、 $C_1-C_8$ アルキル鎖を有しているもの、例えば、ALLIED COLLOIDS社から市販の製品RHEOVIS-CR、-CR3、-CR2、及びCRX等；

・メタクリル酸／アクリル酸エチル／ポリオキシエチレン化ラウリルアクリレートのターポリマー、例えば、COATEX社から市販の製品RHEO 2000等；

・メタクリル酸／アクリル酸エチル／ポリオキシエチレン化捨てアリルメタクリレートコポリマー、例えば、ROHM & HAAS社から市販の製品ACRYSOL 2、ACRYSOL L25及びDW-1260A等；

・メタクリル酸／アクリル酸エチル／ポリオキシエチレン化ノニルフェニルアクリレートのターポリマー、例えば、COATEX社から市販の製品RHEO 3000等

;

・ アクリル酸 / ポリオキシエチレン化ステアシルモノイタコネートコポリマー、またはアクリル酸 / ポリオキシエチレン化セチルモノイタコネートコポリマー、例えば、NATIONAL STARCH社から市販の製品8069-72Aおよび8069-72B等;

・ メタクリル酸 / アクリル酸ブチル / 脂肪鎖含有疎水性モノマーのコポリマー、例えば、NATIONAL STARCH社から市販の製品8069-146A等;

・ アクリル酸 /  $C_8 - C_{22}$  アルキルアクリレートのターポリマー。好ましくは  $C_{15}$  / ポリエチレングリコールアクリレート (好ましくは 20 から 30 のエチレンオキシドを有する)、例えば、AKZO社から市販の製品DAPRAL GE202等;

・ (メタ) アクリル酸 /  $C_1 - C_{22}$  アルキルアクリレート / ウレタン基を含む  $C_1 - C_8$  炭化水素鎖 (例えばアルキルまたはアルケニル) を有する両性モノマーのコポリマー、例えば、HOECHST社から市販の製品ADDITOL Vxw 1312等;

・ 脂肪鎖 (アルキルまたはアルケニル等の  $C_8 - C_{22}$  炭化水素鎖) を持つ基で修飾されたアクリルポリマー、例えば、ROHM & HAAS社から市販の製品CS-0406等。

両性ポリマーの中で、以下のものからなる群から選択されるものが好ましい:

・ アクリル酸 /  $C_1 - C_{18}$  アルキルアクリレート / ステアシルメタクリレートのターポリマーであって、例えば20molのエチレンオキシドでポリオキシエチレン化されたもの、例えば、ROHM & HAAS社から“ACRYSOL ICS-I (登録商標)”の名称で市販の製品等、

・ (メタ) アクリル酸 / アクリル酸エチル /  $C_8 - C_{22}$  アルキルアクリレートのターポリマー、例えば、HOECHST社から“IMPERON R (登録商標)”の名称で市販の製品等、

・ (メタ) アクリル酸 /  $C_8 - C_{22}$  アルキルアクリレート / ポリエトキシル化  $C_1 - C_{22}$  アルキルアシル江<sup>〃</sup>照るのターポリマーで、少なくとも1つのモノマーが  $C_8 - C_{22}$  アルキルを有しているもの、例えば、ALLIED COLLOIDS社から“RHEOVIs-CR (登録商標)、-CR<sub>2</sub> (登録商標)、-CR<sub>3</sub> (登録商標)、及びCRX (登録商標) の名称で市販の製品等;

(メタ) アクリル酸／アクリル酸エチル／ポリオキシエチレン化ステアリルメタクリレートのターポリマー、例えば、ROHM & HAAS社から“ACRYSOL 25(登録商標)”及び“DW-1206A(登録商標)”の名称で市販の製品等。

本発明の両性ポリマーは、それらの性質により、水溶液の形態または水性分散液の形態で使用する事ができる。

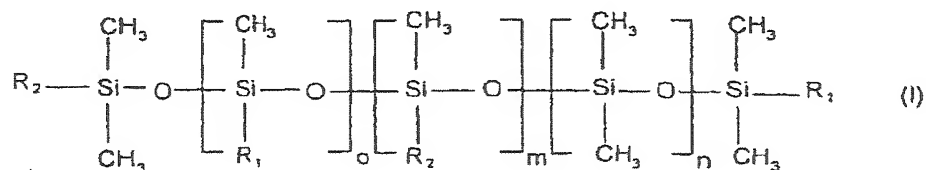
被膜形成ポリマー、非被膜形成ポリマー、または被膜形成ポリマーまたは非被膜形成ポリマーの混合物が、同様に良く使用される。

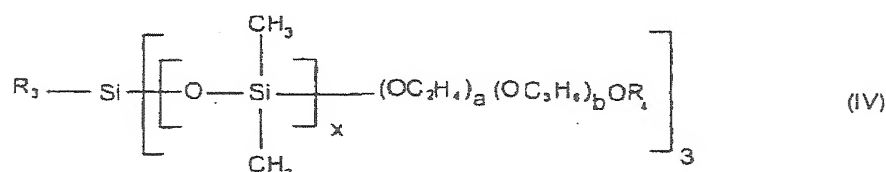
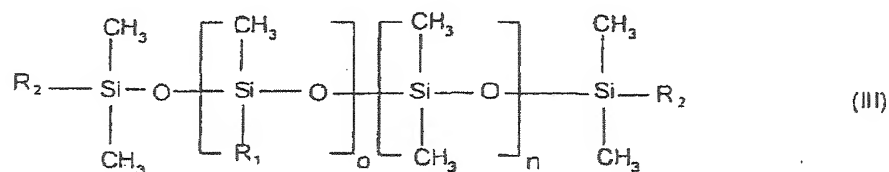
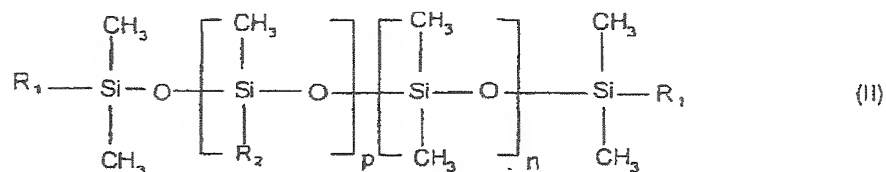
さらに、本発明の組成物は、少なくとも 1 つのポリオキシアルキレン化シリコーンを必須に含有する。

本発明では、ポリオキシアルキレン化シリコーンとは、少なくとも 1 つの  $(-C_xH_{2x}O)_a$  型のオキシアルキレン基を有する任意のシリコーンを意味し、ここで、 $x$  は 2 から 6 まで変化し、 $a$  は 2 以上である。

以前または以後の本文を通して、シリコーンとは、一般的な意味に従って、任意のオルガノシリコーンポリマーまたはオリゴポリマーを意味するものとし、それらは、分枝した又は架橋した、直鎖状または環状の構造を有し、種々の分子量を持ち、適当に機能化されたシランの重合及び／または重縮合によって得られ、本質的に、ケイ素原子が酸素を介して互いに結合（シロキサン結合  $\equiv Si-O-Si \equiv$ ）した主要単位の繰り返しからなり、任意に、前記ケイ素原子上で炭素原子を介して直接結合した炭化水素基で置換されていてもよい。最も一般的な炭化水素基は、アルキル、特に  $C_1-C_{10}$ 、中でもメチル基、フルオロアルキル基、アリール基、特にフェニル基である。

本発明ではオキシアルキレン化シリコーンは、下記一般式 (I)、(I I)、(I I I) または (I V) で表される化合物から選択される：





上記式 (I)、(II)、(III) 及び (IV) において：

- ・ R<sub>1</sub> は、同一でも異なってもよく、直鎖状または分枝状の C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub> アルキルまたはフェニル基を表し、
- ・ R<sub>2</sub> は、同一でも異なってもよく、基 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub> (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>n</sub>、R<sub>5</sub>、または基 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)-R<sub>5</sub> を表し、
- ・ R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> は、同一でも異なってもよく、直鎖状または分枝状 C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> アルキル基、好ましくはメチル基を意味し、
- ・ R<sub>5</sub> は、同一でも異なってもよく、水素原子、1 から 12 の炭素原子を持つ直鎖状または分枝状のアルキル基、1 から 6 の炭素原子を持つ直鎖状または分枝状のアルコキシ基、2 から 30 の炭素原子を持つ直鎖状または分枝状のアシル基、ヒドロキシ基、基-SO<sub>3</sub>M、アミン上で任意に置換されていてもよい C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> アミノアルコキシ基、アミン上で任意に置換されていてもよい C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub> アミノアシル基、基-NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOM、基-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOM)<sub>2</sub>、アミン上及びアルキル鎖上で任意に置換されていてもよいアミノアルキル基、C<sub>2</sub> - C<sub>30</sub> カルボキシアシル基、1 または 2 置換アミノアルキル基で任意に置換されていてもよい基、基-CO(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COOM、基-COCHR<sub>7</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C

OOM、基-NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>OH、基-NH<sub>3</sub>Y、ホスフェート基から選択され、

・ M は、同一でも異なってもよく、水素原子、Na、K、Li、NH<sub>4</sub>、または有機アミンを意味し、

・ R<sub>i</sub> は、水素原子または基 SO<sub>3</sub>M を意味し、

・ d は、1 から 10 までであり、

・ m は、0 から 20 までであり、

・ n は、0 から 500 までであり、

・ o は、0 から 20 までであり、

・ p は、1 から 50 までであり、

・ a は、0 から 50 までであり、

・ b は、0 から 50 までであり、

・ a + b は 2 以上であり、

・ c は、0 から 4 までであり、

・ x は、1 から 100 までであり、

・ Y は、ハライド（塩化物、臭化物）、硫酸、カルボン酸（酢酸、乳酸、クエン酸）等の一価の無機または有機アニオンであり、

シリコーンが式 (I I) で表され、かつ R<sub>5</sub> が水素である場合、n は 12 より大きい。

このようなシリコーンは、例えば、GOLDSCHMIDT 社から、ABIL WE 09、ABI EM90、ABIL B8852、ABIL B8851、ABIL B8843、ABIL B8842 の商品名で、DOW CORNING

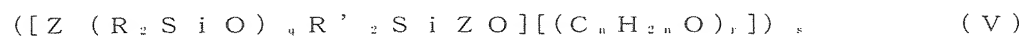
社から、FLUID DC 190、DC3225 C、Q2-5220、Q25354、Q2-5200 の名称で、RHONE POULENC 社から、SILBIONE HUILE 70646、RHODORSI HUILE 10634 の名称で、GENERAL ELECTRIC 社から、SF1066、SF1188 の名称で、SWS 社から、SIUCONE COPOLYMER F 754 の名称で、AMERCHOL 社から、SILSOFT BEAUTY AID SL の名称で、SHIN-ETSU 社から、KF 351 の名称で、WACKER 社から、BELSIL DMC 6038 の名称で、SITECH 社から、SILWAX WD-C、SILWAX WD-B、SILWAX WD-IS、SILWAX WSL、SILWAX DCA 100、SITECH AMINE65 の名称で、FANNING 社から、FANCORSILSLA、FANCORSIL LIM1 の

名称で、PHOENIX社から、PECOSILの名称で市販されている。これらのシリコーンは、特に、米国特許第5 070 171号、第5149765号、第5093452号、及び第5091493号に記載されている。

好ましくは、一般式 ( I I ) または ( I I I ) に該当するポリオキシアルキレン化シリコーンが用いられる。より好ましくは、これらの式は、以下の条件の少なくとも1つ、好ましくは全てに合致する：

- ・ c が 2 または 3 であること。
- ・ R<sub>1</sub> がメチル基であること。
- ・ R<sub>5</sub> がメチル基、C<sub>1-2</sub>-C<sub>2-2</sub>アシル基、-CO (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COOMであること。
- ・ a が 2 から 25、特に 2 から 15 であること。
- ・ b が 0 であること。
- ・ n が 0 から 100 であること。
- ・ p が 1 から 20 であること。

また、本発明のポリオキシアルキレン化シリコーンは、以下の式 ( V ) のシリコーンから選択してもよい：



式 ( V ) において：

・ R<sub>2</sub> 及び R'<sub>2</sub> は、同一でも異なってもよく、一価の炭化水素基を表し、

・ n は、2 から 4 の整数であり、

・ q は、4 以上、好ましくは 4 から 200、さらに特に好ましくは 4 から 100 の間の数であり、

・ r は、4 以上、好ましくは 4 から 200、さらに特に好ましくは 5 から 100 の間の数であり、

・ s は、4 以上、好ましくは 4 から 1000、さらに特に好ましくは 5 から 300 の間の数であり、

・ Z は、隣接するケイ素原子に炭素-ケイ素結合で、及びポリオキシアルキレンブロックと酸素原子で結合した二価の有機基を表し、



・各シロキサンプロックの平均分子量は、約400から約10,000であり、各ポリオキシアルキレンブロックは、約300から約10,000である、

・シロキサンプロックが、ブロックコポリマーの約10重量%から95重量%存在し、

・ブロックコポリマーの数平均分子量が2500から1,000,000、好ましくは3000から200,000、さらに特に好ましくは6000から100,000である。

$R_2$  及び  $R'_2$  は、好ましくは、直鎖状又は分枝状のアルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシルまたはドデシル等、アリール基、例えば、フェニルまたはナフチル等、アラルキル又はアルキルアリール基、例えば、ベンジルまたはフェニルエチル、トリルまたはキシリル基等から選択される。

Z は、好ましくは、 $-R''-$ 、 $-R''-CO-$ 、 $R''-NHCO-$ 、 $-R''-NH-CO-NH-R'''-$ 、 $-R''-CONH-R'''-NHCO-$ であり、また  $R''$  は、直鎖状または分枝状の二価の  $C_1-C_6$  アルキレン基、例えば、エチレン、プロピレンまたはブチレン基等であり、 $R'''$  は、直鎖状または分枝状の二価のアルキレン基またはアリーレン基、例えば、 $-C_6H_4-$ 、 $-C_6H_4-C_6H_4-$ 、 $-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$ 、 $-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-$  等である。

さらに好ましくは、Z が二価のアルキレン基、特に  $-C_3H_6-$  または  $C_4H_8$  基であり、それらは直鎖状または分枝状である。

本発明の範囲内で用いられるブロックコポリマーの調製は、欧州特許出願EP0 492 657 A1公報に記載されており、その教示は本明細書中に取り入れるものとする。

このような製品は、例えば、OSI社から、SILICONE FLUIDFZ-2172の名称で市販されている。

本発明のシリコーンは、水溶液の形態、あるいは任意に、水性分散液またはエマルジョンの形態で提供してよい。

本発明の組み合わせは、特に、水性媒体を濃化さらにはゲル化し、例えば水性ゲルを得るのに用いられる。

これは任意に、エマルション、特に界面活性剤を含まないエマルションの濃化に、あるいは水性分散液の濃化に用いることができる。

即ち、特に化粧品、皮膚科または衛生の分野で、皮膚または毛髪用のケアまたは洗浄用ゲル、ヘアスタイリングゲル、抗日光ゲル、メイクアップゲル、歯科類用ゲルの濃化のため、あるいは、エマルション、特に水中油型エマルション、例えば、皮膚または毛髪のケア、洗浄またはメイクアップクリーム、抗日光またはヘアクリームの濃化という応用も考えることができる。

好ましくは、本発明の組成物は、5重量%未満の界面活性剤を含有する。

水性媒体に加えるべきオキシアルキレン化シリコーン及び両性ポリマーの量は、当業者により、一般的な知識に基づいて決定される。特に、組成物全重量に対して0.1から15重量%、好ましくは0.2から10重量%の両性ポリマーを含有する組成物を考えることができる。シリコーンの量は、組成物全重量に対して0.005から15重量%とすることができる。好ましくは、シリコーンは、シリコーン／両性ポリマーの重量比が0.1から10の間となるような量で用いられる。

かくして、例えば0.8から3重量%のオーダーの極めて少量の濃化剤を含み、200から30,000 c p ( m P a · s ) の間の粘度を有する濃化組成物を得ることが可能となる。

考えられる応用によって、組成物は、このタイプの組成物に通常用いられる成分を含有することができる。

考慮する分野で用いられる任意の従来からの添加剤、例えば、顔料、充填剤及び／または真珠光沢剤、酸化防止剤、香料、防腐剤、化粧的又は製薬的活性剤、加湿剤、ビタミン、必須脂肪酸、サンスクリーン、界面活性剤、日光無しの日焼け剤などを挙げることができる。

当然のことながら、当業者であれば、この又はこれらの任意の付加的化合物、及び／またはそれらの量を、添加によって、本発明の組成物が本来有している有

利な特性を損なわないように、または実質的に損なわないように注意して選択するであろう。

本発明を、以下の実施例でさらに詳細に説明する。

#### 実施例 1

1 重量 % のポリマー活性成分、及び 0.1 または 0.5 重量 % のシリコーン活性成分を含有する水性組成物（2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールで pH 7 とした）の、25℃における粘度を測定した。

以下の結果が得られた。

ポリマー	シリコーン	粘度
1 % Acrysol ICS	---	1300 cps
1 % Acrysol ICS	0.1 % Fancorsil SLA	1650 cps
1 % Acrysol ICS	0.1 % Silwax WDIS	1700 cps
1 % Acrysol ICS	0.1 % Fancorsil LIM-1	2400 cps
1 % Acrysol ICS	0.5 % Fancorsil LIM-	4300 cps
1 % Acrysol ICS	0.1 % Silwet L 77	2700 cps
1 % Acrysol ICS	0.1 % Silphos A 100	1750 cps
1 % Acrysol ICS	0.5 % Silphos A 100	2400 cps
1 % Acrysol ICS	0.1 % Silicone Sulphate	2080 cps

用いた化合物は以下の通り：

・ ROHM & HAAS社から市販の Acrysol ISC：アクリル酸／C1-C18アルキルアクリレート／20molのエチレンオキシドを含むポリオキシエチレン化ステアリ

ルメタクリレートのターポリマー。

・ Fanning社から市販の Fancorsil SLA：アジピン酸基を有するポリオキシエチレン化ポリジメチルシロキサン。

・ Siltech社から市販の Silwax WD-IS：ステアリン酸基を有するポリオキシエチレン化ポリジメチルシロキサン。

・ Fanning社から市販の Fancorsil LIM-1：エイコサノエン酸基を有するポリオキ

シエチレン化ポリジメチルシロキサン。

・OSI社から市販のSilwet L 77: 8molのエチレンオキシドを含むポリオキシエチレン化ヘプタメチルトリシロキサン。

・Siltech社から市販のSilphos A 100: リン酸基を有するポリオキシエチレン化ポリジメチルシロキサン。

・Siltech社から市販のSilicone sulphate: 硫酸基を有するポリオキシエチレン化ポリジメチルシロキサン。

従って、両性ポリマーにシリコーンを添加すると、当該両性ポリマーの濃化力を向上させることが可能だが、シリコーン単独で用いても粘性を与えることができないことが観察された。

さらに、得られた組成物は、少量の濃化剤しか含まなくても十分な粘度を有する。

これらの組成物は、脆くない熔融生地(melting texture)を有している。

#### 実施例 2

以下の組成のヘアスタイリングゲルを調製した。

- ・メタクリル酸／アクリル酸エチル／  
ポリオキシエチレン化ステアリルメタクリレート  
ターポリマー(Rohm & Haas社のACRYSOL22) 2 g
- ・SILWAXWDIS 0.3 g
- ・2-アミノ-2-メチルプロパノール p Hを7.5とする量
- ・脱塩水 全体を100 gとする量

#### 実施例 3

以下の組成のヘアスタイリングゲルを調製した。

- ・ACRYSOL22 1 g
- ・SILPHOS A 100 0.5 g
- ・2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール p Hを7.5とする量
- ・脱塩水 全体を100 gとする量

#### 実施例 4

以下の組成のヘアスタイリングゲルを調製した。

・メタクリル酸／ $C_8-C_{22}$ アルキルアクリレート／

$C_8-C_{22}$ アルキルアリルエーテルコポリマー

(Allied Colloid社のRHEOVIS CR)

4 g

・SILWETL77

0.4 g

・2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール

pHを7とする量

・エタノール

6.8 g

・脱塩水

全体を100 gとする量

#### 実施例 5

両性ポリマーとしてAcrysol22を含有する本発明の組成物を、Natrosol Plusを含有する従来技術の組成物と比較した。ポリオキシアルキレン化シリコーンとしては、コポリオールシリコーンを用いた。これらの組成物について得られた粘度及び化粧的反応(cosmetic response)を分析した。

	A	B	C	D	E	F
Acrysol 22	1		1		1	
AMP	0.35		0.35		0.35	
Natrosol Plus		1		1		1
Silwet L77			0.1	0.1		
Fancorsil LIM					0.1	0.1
水 適量(g)	100	100	100	100	100	100

#### 粘性エネルギー

	A	B	C	D	E	F
粘度 (cps)	1060	160	3400	224	2030	216

組成物 C 及び E は、A より顕著に優れていた。組成物 D 及び F は、B と同等であった。

化粧的反応：SA20束での柔らかさ(softness)

	A	B	C	D	E	F
柔らかさ	3.00	3.25	4.00	3.50	4.25	3.00

組成物 C 及び E は、A より顕著に優れていた。組成物 D 及び F は、B と同等であった。

本発明に従って、Acrysol 22等のポリマーを使用することにより、高粘度で透明なゲルを得ることが可能となる。本発明で定義されるシリコーンと組み合わせることにより、粘性の相乗作用が得られ、それは、Natrosol Plusでは得られない。これらのシリコーンは、Natrosol Plusでは生じない化粧品的向上をもたらす。従って、本発明の組成物は、従来技術の組成物に比較して向上した粘度、透明性、及び化粧効果を有する。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 97/02473		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C08L83/12 A61K7/48 A61K7/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08L A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.	
P, X	FR 2 739 282 A (OREAL) 4 April 1997 see claims 1-25 see page 2, line 6 - line 13 ---	1-11
P, X	FR 2 739 283 A (OREAL) 4 April 1997 see claims 1-31 see page 2, line 10 - line 17 ---	1-11
X	FR 2 709 955 A (OREAL) 24 March 1995 see claims 1-14 see page 8, line 13 - line 15 see page 9; example 1 --- ---	1
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 March 1998	Date of mailing of the international search report 07/04/1998	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Depijper, R	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 97/02473

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 426 520 A (OREAL) 8 May 1991 see claims 1,13,24 see page 2, line 8 - line 18 see page 3, line 43 - line 47 see page 6, line 40 - page 7, line 35 see page 9, line 1 - line 14 -----	1
X	US 5 330 758 A (HANSENNE-RICHOUX ISABELLE ET AL) 19 July 1994 see claims 1,11,13,14 see column 4, line 12 - line 13 see column 6, line 4 - line 26 -----	1
A	EP 0 412 706 A (PROCTER & GAMBLE) 13 February 1991 cited in the application see claims 1-4,9 see page 5, line 6 - line 7 see page 5, line 15 - line 21 see page 7, line 32 - line 57 see page 10, line 7 - line 45 -----	1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No  
PCT/FR 97/02473

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2739282 A	04-04-97	WO 9712586 A	10-04-97
FR 2739283 A	04-04-97	EP 0769290 A JP 9110632 A	23-04-97 28-04-97
FR 2709955 A	24-03-95	NONE	
EP 0426520 A	08-05-91	FR 2653016 A AT 107161 T AU 649417 B AU 6454790 A CA 2027517 A DE 69009933 D DE 69009933 T ES 2055372 T JP 3193721 A US 5536493 A	19-04-91 15-07-94 26-05-94 18-04-91 14-04-91 21-07-94 22-09-94 16-08-94 23-08-91 16-07-96
US 5330758 A	19-07-94	FR 2658721 A CA 2036279 A DE 69100161 T EP 0444983 A JP 4234805 A	30-08-91 24-08-91 03-03-94 04-09-91 24-08-92
EP 0412706 A	13-02-91	US 5104646 A AT 128349 T AU 646811 B AU 6016090 A CA 2022469 A CN 1049969 A DE 69022670 D JP 3141214 A NZ 234795 A	14-04-92 15-10-95 10-03-94 07-02-91 08-02-91 20-03-91 02-11-95 17-06-91 26-01-94

---

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW